



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 680 984 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **95400934.6**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> : **C08G 18/80**

(22) Date de dépôt : **26.04.95**

(30) Priorité : **04.05.94 FR 9405436**

(43) Date de publication de la demande :  
**08.11.95 Bulletin 95/45**

(84) Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

(71) Demandeur : **RHONE-POULENC CHIMIE  
25, Quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

(72) Inventeur : **Ardaud, Pierre  
75, rue Châtelain  
F-69110 Sainte-Foy-Les-Lyon (FR)  
Inventeur : Bernard, Jean-Marie  
Route du Large  
Saint-Laurent d'Agny, F-69440 Mornant (FR)**

(74) Mandataire : **Ricalens, François  
RHONE-POULENC CHIMIE,  
Direction de la Propriété Industrielle,  
25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

(54) **Isocyanates masqués au moyen de composés hydroxyaromatiques.**

(57) La présente invention a pour objet des isocyanates masqués, purs ou en mélange. Ces isocyanates masqués se définissent en ce qu'ils sont issus de la condensation d'un dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau et portant une fonction choisie parmi les fonctions nitriles et de préférence carbonyles avec un isocyanate.  
Application à la synthèse organique.

EP 0 680 984 A1

La présente invention a pour objet une nouvelle famille d'isocyanates masqués. Elle concerne plus particulièrement des isocyanates masqués au moyen de dérivés hydroxyaromatiques, et leur utilisation dans les techniques de revêtement au moyen de poudres.

Pour des raisons liées à la protection de l'environnement et à la sécurité du travail, on cherche à éliminer de plus en plus dans les techniques de revêtement, et notamment de peinture, l'utilisation des solvants.

Dans ce contexte, des techniques de revêtement au moyen de poudres se développent de plus en plus.

Les isocyanates masqués commencent à être utilisés mais leur emploi est limité par le peu de composés répondant aux exigences de la chimie des poudres.

Une première difficulté réside dans la difficulté à trouver des isocyanates ou mélanges d'isocyanates masqués qui restent sous forme de poudre dans les conditions de stockage usuelles, conditions qui peuvent varier beaucoup d'un endroit à un autre. Cela implique que ces composés aient un point de fusion et/ou de transition vitreuse ( $T_g$ ) relativement élevé.

Les dérives objet de la présente étude n'ont pas toujours un point de fusion franc, aussi dans ce cas détermine-t-on un point de fusion apparent soit au banc kofler soit à l'aide d'une méthode de type dit capillaire (par exemple point de fusion dit "de büchi").

Un point de transition vitreuse peut être mesuré par les techniques d'analyse thermique différentielle (ATD).

Il faut également que ces composés aient des points de transition vitreuse et des points de fusion suffisamment bas pour qu'ils puissent réagir dans les conditions d'utilisation des poudres.

Il faut en outre que les composés issus des réactions de réticulation ne soient délétères ni pour la santé humaine ou animale, ni pour l'environnement.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir une nouvelle famille d'isocyanates bloqués qui répondent aux contraintes évoquées ci-dessus.

Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions utilisables dans le revêtement au moyen de poudres et qui contiennent des isocyanates bloqués.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de synthèse des isocyanates répondant aux contraintes ci-dessus.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé d'utilisation des isocyanates masqués selon la présente invention et répondant aux contraintes ci-dessus.

Selon la présente invention, ces buts sont atteints au moyen d'isocyanates masqués, purs ou en mélange, et qui sont issus de la condensation d'un dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau et portant une fonction choisie parmi les fonctions nitriles et de préférence carbonyles avec un isocyanate.

Il convient de choisir parmi les membres de cette famille ceux pour lesquels il est possible de déterminer un point de fusion apparent, cette mesure étant réalisée à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ). Ce point de fusion doit être au moins égale à  $30^\circ\text{C}$  (un chiffre significatif) avantageusement à  $50^\circ\text{C}$ .

Il est souhaitable que les produits ne mottent pas; donc on choisit des composés qui broyés, et stockés à l'ambiente présentent une granulométrie similaire à 24 heure d'intervalle.

Le caractère mottant est en général peu ou prou lié au point de transition vitreuse ( $T_g$ ); ainsi les composés préférés sont ceux qui présentent un point de transition vitreuse ( $T_g$ ) au moins égal à ( $10^\circ\text{C}$ ) (deux chiffre significatifs), avantageusement à  $20^\circ\text{C}$  (un chiffre significatif, de préférence deux), de préférence à  $30^\circ\text{C}$  (deux chiffres significatifs).

Le choix des alcoyles peut être important, notamment pour les hydroxybenzoates d'alcoyle, plus spécifiquement pour le para. Ainsi les esters dont la portion alcoyle est linéaire et de plus de deux carbones, sont, soit de point de fusion insuffisamment élevé, soit sont mellifluants en cristallisant seulement au bout d'une durée longue allant d'une semaine à plusieurs mois ce qui les rend difficile d'usage et donc ne sont pas préférés. Ainsi les esters de n-propyle de n-butyle et plus généralement des n-alcoyles sont d'usage difficiles.

En outre les chaînes longues pour des raisons similaires sont aussi à éviter notamment celles dont le nombre de carbone est supérieur à 6.

Le cas de l'éthyle est intermédiaire et donne des résultats acceptables (mais seulement lorsque sa teneur en produit de départ est faible inférieur à 2 de préférence à 1 % au total (masse)) mais non excellents. L'iso-propyle et surtout le méthyle sont préférés.

Les fonctions nitriles et de préférence carbonyles peuvent être liées au noyau soit par une simple liaison, soit par l'intermédiaire d'un chaînon lequel peut être chalcogène, azote ou phosphore porteur d'un hydrogène ou d'un substituant ou méthylène éventuellement substitué.

Compte tenu du fait que l'effet électroattracteur diminue ou disparaît par l'intercalation d'un chaînon entre le groupe électroattracteur et le noyau, la liaison directe entre le noyau et le groupe électroattracteur est préférée, à moins qu'il n'y ait déjà un groupe électroattracteur sur le noyau, ou à moins que celui-ci ne soit naturellement pauvre en électrons (par exemple hétérocycle à six chaînons).

Les chaînons chalcogènes ou uniquement porteur d'hydrogène ou et dans une moindre mesure de méthyle

sont préférés; les chaînons à base d'élément(s) de la deuxième ligne (ligne de l'oxygène) du tableau périodique des éléments sont préférés.

Selon la présente invention, l'isocyanate masqué, pur ou en mélange, est issu d'un polyisocyanate, c'est-à-dire possédant au moins deux fonctions isocyanates, avantageusement plus de deux, (possibilité de valeurs fractionnaires puisqu'il s'agit en général de mélange d'oligomères plus ou moins condensés) lequel est lui-même le plus souvent issu d'une précondensation ou d'une prépolymérisation de diisocyanate unitaire.

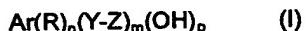
[ou élémentaire, c'est-à-dire que les fonctions isocyanates qu'il porte n'ont pas subi de condensation(s) avec lui-même (cas du biuret ou de polymérisation(s) (cas du dimère ou des trimères, notamment celui à cycle isocyanurique)]. comme isocyanates élémentaires, on peut citer ceux qui sont formé de squelettes hydrocarbonés portant au moins deux fonctions isocyanates. le squelette est souvent un radical arylène, un radical alcoylené (y compris aralcoylené) tel que les polyméthylènes (en général et de préférence hexaméthylène), ou celui de l'IPDI. Bien que cela aille sans dire, on peut mentionner que les squelettes peuvent être alcoyle(s) pour certains bouts et arylique(s) aux autres la masse atomique de ces isocyanates élémentaires est avantageusement inférieure à 300, de préférence à 200 (un chiffre significatif).

D'une manière générale les masses moléculaires moyennes des prépolymères ou des précondensats ci-dessus est au plus égale à 2000 (un chiffre significatif), plus couramment à 1000 (un chiffre significatif de préférence deux).

Ainsi, parmi les polyisocyanates utilisés pour l'invention, on peut citer ceux de type biuret et ceux dont la réaction de di- ou trimérisation a conduit à des cycles à quatre, cinq ou six chaînons. Parmi les cycles à six on peut citer les cycles isocyanurique issus d'une homo- ou d'une hétéro-trimérisation de divers diisocyanates seuls, avec d'autre isocyanate(s) [mono-, di-, ou poly-isocyanate(s)] ou avec du gaz carbonique (ou dioxyde de carbone), dans ce cas on remplace un azote du cycle isocyanurique par un oxygène.

Les polyisocyanates préférés sont ceux qui présente au moins une fonction isocyanates aliphatique, en d'autre terme au moins une fonction isocyanate masquées selon l'invention est relié au squelette par l'intermédiaire d'un carbone de type  $sp^3$  portant avantageusement un atome d'hydrogène de préférence deux.

Le dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau, servant à masquer la fonction isocyanate est avantageusement choisi parmi ceux de formule (I) :



où Ar est un reste aromatique sur lequel est greffé n substituants R, m fonctions polaires Z choisies parmi les nitriles et les groupements carbonyles, et p fonctions hydroxyles.

où n, m et p sont choisis parmi les entiers positifs et zéro.

Les valeurs de n, m et p sont telles que la somme  $n + m + p$  soit au plus égale au nombre de sommets substituables, avantageusement p est au plus égal à 2, de préférence il est égal à 1. avantageusement m est au plus égal à deux, de préférence m est égal à 1.

avantageusement n est au plus égal à 3 de préférence choisi parmi zéro, un, et deux, plus préférentiellement égal à zéro.

R représente des substituants indifférents pour la réaction de masquage et en général correspond à des chaînes hydrocarbonés, le plus souvent des chaînes alcoyles au sens étymologique du terme, à savoir un alcool auquel on a enlevé sa fonction hydroxyle.

Deux substituants vicinaux R peuvent être reliés entre eux pour former un cycle, qui peut être aromatique par exemple .

Z est avantageusement choisi parmi les groupements présentant une fonction carbonyle. Parmi ces fonctions, il convient de citer les fonctions alcoxycarbonyles (ou en d'autres termes les fonctions esters), la fonction amide, la fonction cétone avec la condition préférentielle qu'il n'y ait pas d'hydrogène acide (en d'autres termes la fonction n'est avantageusement pas porteuse d'hydrogène ou si elle en porte le pKa correspondant est au moins égal à environ 20 (un chiffre significatif de préférence deux) plus préférentiellement au moins égal à environ 25) en a de la fonction carbonyle (ester, cétone ou amide). ainsi les amides (y compris lactame, voire urée) préférés sont avantageusement substitués de préférence suffisamment pour qu'il n'y ait pas d'hydrogène sur l'azote de la fonction amide ou de manier qu'il n'y ait pas d'hydrogène réactif..

où Y est choisi parmi les groupements divalents avantageusement -O-, -S-, NR'-, CR'R"- avec R' et R" choisi parmi les radicaux hydrocarbonés, avantageusement alcoyle, de 1 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 4, de préférence méthyle, plus préférentiellement hydrogène et de préférence Y représente une liaison simple.

Il est préférable que la ou les fonctions polaires Z (en général choisies parmi la fonction nitrile et/ou les fonctions carbonyles) ne soient pas vicinales du groupe Z comme par exemple dans l'acide salicylique.

Le reste aromatique Ar est constitué d'un ou plusieurs noyaux avantageusement condensés, hétéro- ou homocycliques. Il est préférable que Ar ne comporte pas plus de deux noyaux, et de préférence pas plus d'un noyau.

Le reste aromatique Ar peut être constitué d'un ou plusieurs noyaux hétéro- ou homocycliques, le plus souvent homocyclique en raison de leur facilité d'accès. Il convient toutefois de souligner l'intérêt des hétérocycles à 6 chaînons qui présente une température de libération très inférieure à celle des homocycles correspondant. Il est souhaitable que le nombre total de carbones du dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau soit au plus égal à 20, de préférence à 10 (un chiffre significatif).

5 Ce noyau est avantageusement à 6 chaînons, les chaînons étant constitués de carbone ou d'azote avec le nombre de substituants nécessaire à la valence de ces atomes.

Parmi les acides dont les dérivés donnent les résultats les plus satisfaisants, il convient de citer les acides greffés sur un noyau benzénique. Ainsi, les acides métahydroxy- ou parahydroxybenzoïques et surtout leurs 10 esters donnent de bons résultats.

Comme cela a déjà été déjà mentionné, selon la présente invention, il est préférable que le point de fusion du composé ou du mélange de composés obtenu présente un point de fusion apparent au moins égal à 30°C de préférence 50°C.

Il est également préférable que la température de transition vitreuse soit au moins égale à 20°C avantageusement à 40°C.

15 Il est préférable de choisir les composés selon la présente invention de manière qu'ils réagissent complètement avec un alcool primaire à 250°C en moins d'une demi-heure. On considère que la réaction est complète si elle est réalisée à 90 % ou plus.

Les isocyanates pour lesquels l'invention est la plus intéressante sont ceux dont l'atome d'azote est lié à un 20 carbone d'hybridation  $sp^3$  et plus particulièrement aux isocyanates aliphatiques, et notamment aux polyméthylènes diisocyanates et leurs différents dérivés de condensation (biuret, etc....) et de di et de "trimérisation". Selon la présente invention, il est souhaitable et parfois nécessaire que le pourcentage de fonction isocyanate libre résiduelle soit au plus égal à 5 %, avantageusement à 3 %, de préférence à 1 %. les points de fusion ou de transition vitreuse les plus élevés sont obtenus avec des pourcentages ne dépassant pas 0,5 %. les teneurs 25 en dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau sont également avantageusement faible c'est-à-dire au plus égal à 5 %, avantageusement à 3 %, de préférence à 1 %.

Comme cela a été mentionné au début de la présente description, la présente invention vise également des compositions de poudres qui comportent un polyisocyanate masqué ou un mélange de polyisocyanates masqués, selon la présente invention.

30 Dans la présente description, les caractéristiques de granulométrie font souvent référence à des notations du type  $d_n$  où n est un nombre de 1 à 99, cette notation est bien connue dans de nombreux domaines techniques, mais est un peu plus rare en chimie, aussi peut-il être utile d'en rappeler la signification. Cette notation représente la taille de particule telle que n % (en poids, ou plus exactement en masse, puisque le poids n'est pas une quantité de matière mais une force) des particules soit inférieur ou égal à la dite taille.

35 Dans les compositions de poudre selon cette mise en œuvre, les isocyanates masqués selon la présente invention, constituent avantageusement une population (avantageusement distincte de celle des coréactifs) de particules dont le  $d_{90}$  est au plus égal à 200 microns, avantageusement à 100 microns, de préférence à 50 microns. cette population de particules présente un  $d_{10}$  au moins égal à 1 micron, avantageusement à 5 microns, de préférence à 10 microns.

40 Les compositions des poudres comportent avantageusement au moins un polyol (au moins diol) ou, dans certains cas, des polyamines. on peut également avoir des composés polyfonctionnels présentant au moins deux fonctions choisies parmi les fonctions amines ou -ols (phénols ou de préférence alcools) les composés ci-dessus peuvent présenter en outre d'autre fonctions (par exemple fonction acide telle que carboxylique ou sulfonique) à condition que ces fonctions n'empêchent pas la condensation ou la réticulation.

45 Ces polyols ou polyamines forment également elles-mêmes des poudres et répondent aux mêmes contraintes de point de fusion et de température de transition vitreuse que celles évoquées précédemment. Il est préférable que le point de fusion des compositions selon la présente invention présente un point de fusion au moins égal à 50°C, il est même souhaitable que la température de ramollissement soit telle qu'il n'y ait pas frittage de la poudre à une température d'au moins 50°C.

50 Il est également préférable que leur température de transition vitreuse soit au moins égale à 40°C. Avantageusement les compositions de poudres comportent également au moins un catalyseur, en général et de préférence des catalyseurs à base d'étain ou de zinc.

Le cas échéant elles comportent des additifs usuels en la matière, tels que des charges, des pigments (TiO<sub>2</sub>...) des additifs d'amélioration des propriétés physiques (tension superficielle, résistance au vieillissement, à la lumière, facilité de mise en œuvre...)

55 Selon la présente invention, un procédé de synthèse consiste à mettre en contact dans un solvant l'isocyanate libre, ou partiellement libre, avec le composé hydroxyaromatique, c'est-à-dire le composé de type phénolique. Lorsque les composés selon l'invention et leur précurseurs sont stables dans les conditions ci-après, on peut

réaliser la synthèse sans solvant mais à l'état fondu. Le produit final est alors refroidi, par exemple en fabriquant des écailles, qui peuvent être obtenues par le refroidissement brutal occasionné en versant le mélange réactionnel sur une paroi froide. Les écailles obtenues peuvent être broyées.

Il est important pour obtenir de bons (c'est-à-dire de faibles) pourcentages de fonction isocyanate libre résiduelle, d'introduire le dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau en quantité très proche de la stoechiométrie. Il est préférable d'être en excès stoechiométrique léger (de 0,5 à 2%, de préférence au plus 1%).

Il est également préférable d'ajouter un catalyseur de condensation des isocyanates sur des fonctions -ol; Ces catalyseurs de condensation sont souvent à base d'étain ou d'amine tertiaire.

la température de fin de condensation est avantageusement au plus égale à 100°C (un chiffre significatif de préférence deux) de préférence à 80°C et avantageusement au moins égale 50°C, de préférence à 60°C. En effet si l'on chauffe trop, le pourcentage d'isocyanate libre risque d'être trop élevé.

Lorsqu'il y a solvant, il est de préférence choisi de manière à être suffisamment polaire pour dissoudre au moins 50, de préférence au moins 100, préférentiellement au moins 200 grammes par litre, de l'isocyanate initial.

Une fois la réaction terminée, il convient de précipiter le produit final, soit selon une technique classique de cristallisation, et plus préférentiellement par addition d'un composé précipitant suffisamment peu polaire pour provoquer la précipitation sans qu'il y ait nécessairement cristallisation.

Le composé précipitant est bien évidemment un composé de type volatil, et le plus souvent des composés type mélange d'hydrocarbures légers du type éther de pétrole ou du type hexane ou heptane. On peut également utiliser, seuls ou en mélange, les éthers d'alcool léger (c'est à dire les alcools comportant au plus six atomes de carbone de préférence 4).

Généralement, on utilise des composés du type alcane ou alcène dont le nombre de carbones est inférieur à 20 et supérieur à 4.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

## Exemple 1

### Synthèse du Tolonate HDT bloqué p-Hydroxy benzoate de méthyle :

Dans un réacteur de 500 ml charger :

- trimère de l'hexaméthylène diisocyanate vendu sous la marque Tolonate HDT® = 54,2 g (indice NCO = 22,1 %)
- Solvesso 100® = 25g.

Sous agitation et à température ambiante, ajouter en plusieurs fois.

- p-Hydroxy benzoate de méthyle = 47,6 g (0,31 mole).

La masse réactionnelle est chauffée jusqu'à 60°C et maintenue à cette température jusqu'à disparition des fonctions NCO.

Après refroidissement, le produit désiré (polyisocyanate bloqué) précipite. Il est réduit en poudre et lavé au moyen de n-hexane

- n Hexane = 41,2 g.

La masse réactionnelle est filtrée, le solide obtenu lavé par plusieurs fractions d'hexane puis broyé et séché à nouveau.

- masse obtenue = 95,7 g
- point de fusion = 85°C.

RMN on remarque 3 pics à

- 7,8. ppm (hydrogène porté par l'azote du carbamate)
- 7,9. ppm (hydrogène aromatique en ortho de la fonction ester carbamique)
- 7,10 ppm (hydrogène aromatique en ortho de la fonction carbonyle)

## Exemple 2

### Formulation vernis du produit précédent :

Le produit intermédiaire obtenu (I) est formulé de la façon suivante :

- I=6,0g
- Desmophen 690® = 14,0 g (% OH = 2 %)

Soit un rapport NCO/OH = 1

Le mélange des deux poudres est broyé jusqu'à obtenir un mélange parfaitement homogène d'une granulométrie inférieure à 50 µm.

Une fraction de cette poudre est appliquée en couche d'épaisseur 300 µm sur plaque acier et traitée thermiquement à différentes températures pendant 30 ou 60 minutes.

5 10 15 20	CUISSON	30 minutes		60 minutes	
		Test Solvant (2)	Dureté à chaud (1)	Test solvant (2)	Dureté à chaud (1)
130°C		D	M	D	M
160°C		D	M	D	M
190°C		D	M	I	TB
200°C		I	TB	I	TB

Le film obtenu est qualifié par sa dureté et sa résistance au solvant :

- 25 (1) TB = Très bonne : M = Médiocre
- 30 (2) Dépôt d'une goutte de Méthyl - Ethyl Cétone et observation de la détérioration du film,

D = le film est dégradé par l'action du solvant

35 I = le film est intact après action du solvant

Mode Opératoire :

40 **Exemple 3**

Introduire dans un réacteur les produits suivants :

- Tolonate HDT ® :100 grs ( 0.529 mole NCO )

Ajouter

45 - p Hydroxy benzoate de Méthyle: 81.3 grs ( 0.529 mole )

Chauffer sous agitation jusqu'à obtenir la fusion de l'agent bloquant vers 85 °C, vers 100 °C le milieu est totalement limpide et incolore.

Chauffer à 120 °C et maintenir 1 h à cette température.

Après refroidissement, le produit se présente sous la forme d'une gomme dure légèrement collante

50 Tg = 8 °C

on détermine par dosage à la dibutylamine la teneur en fonction NCO libre est d'environ 10 %

**Exemple 4**

55 Introduire dans un réacteur les produits suivants :

- Tolonate HDT ® :100 grs ( 0.529 mole NCO )

Ajouter

- p Hydroxy benzoate de Méthyle: 81.3 grs ( 0.529 mole )

- Triéthyl amine ( TEA): 0.2 grs

Chauffer sous agitation jusqu'à obtenir la fusion de l'agent bloquant vers 85 °C, vers 100 °C le milieu est totalement limpide et incolore.

Après maintien à 100 °C, on mesure par dosage à la dibutyl-amine la teneur en fonctions NCO libres.

5	1 h à 100°C:	NCO libres=	6.2 %
	2 h à 100 °C:	NCO	5.6 %
	5 h à 100 °C:	NCO	5.6 %

#### Exemple 5

10

Introduire dans un réacteur les produits suivants :

- Tolonate HDT ® :100 grs ( 0.529 mole NCO )

Ajouter

- p Hydroxy benzoate de Méthyle: 81.3 grs ( 0.529 mole )
- Triéthyl amine ( TEA): 0.2 grs

15 Chauffer sous agitation jusqu'à obtenir la fusion de l'agent bloquant vers 85 °C, vers 100 °C le milieu est totalement limpide et incolore.

La masse réactionnelle est ensuite refroidie progressivement à 60 °C puis maintenue à cette température . On mesure par dosage à la dibutyl-amine la teneur en fonctions NCO libres.

20	30 min à 60 °C:	NCO libres=	3.1 %
	1 h à 60 °C:	NCO	2.6 %
	4 h à 60°C :	NCO	2.6%

#### Exemple 6

25

Introduire dans un réacteur les produits suivants :

- Tolonate HDT ® :100 grs ( 0.529 mole NCO )

Ajouter

- p Hydroxy benzoate de Méthyle: 81.3 grs ( 0.529 mole )
- Triéthyl amine ( TEA): 0.5 grs

30 Chauffer sous agitation jusqu'à obtenir la fusion de l'agent bloquant vers 85 °C, vers 100 °C le milieu est totalement limpide et incolore.

La masse réactionnelle est ensuite refroidie progressivement à 60 °C puis maintenue à cette température . On mesure par dosage à la dibutyl-amine la teneur en fonctions NCO libres.

35	3 h à 60 °C:	NCO libres=	1.2 %
----	--------------	-------------	-------

On rajoute dans le milieu réactionnel à nouveau 0.5 g de TEA puis après un nouveau maintien, on dose les fonctions NCO libres :

3 h à 60 °C:	NCO	0.2 %
--------------	-----	-------

Après refroidissement, le produit se présente sous la forme d'une gomme dure qui peut être broyée.

40	Tg = 24 °C
----	------------

#### Exemple 7

45 Mode opératoire identique à l'exemple 4 mais en utilisant à la place du p Hydroxybenzoate de méthyle, le produit suivant :

p-Hydroxybenzoate d'Ethyle: 88.9 g ( 0.529 mole )

Après refroidissement, le produit se présente sous la forme d'une gomme solide

Tg = 18.8 °C

#### Exemple 8

50 Mode opératoire identique à l'exemple 4 mais en utilisant à la place du p Hydroxybenzoate de méthyle, le produit suivant :

p-Hydroxybenzoate de Butyle: 77.8 g ( 0.529 mole )

Après refroidissement, le produit se présente sous la forme d'un liquide vitreux.

Tg = 5.5 °C

**Exemple 9**

Mode opératoire identique à l'exemple 4 mais en utilisant à la place du p Hydroxybenzoate de méthyle, le produit suivant :

5      p-Hydroxybenzoate d'Isopropyle: 73.1 g ( 0.529 mole )

Après refroidissement, le produit se présente sous la forme d'une gomme solide.

Tg = 23 °C

**Exemple 10**

10

**Formulation vernis du produit précédent :**

Le produit intermédiaire obtenu (I) Tolonate HDT bloqué p-Hydroxy benzoate de Méthyle est formulé de la façon suivante :

15      - I = 38.3 g

- Johnson 587 ® = 61.7 g (% OH = 2.8 %)

Soit un rapport NCO/OH = 1.1

Le mélange des deux poudres est broyé jusqu'à obtenir un mélange parfaitement homogène d'une granulométrie inférieure à 50 µm.

20      Une fraction de cette poudre est appliquée en couche d'épaisseur 200 µm sur plaque acier et traitée thermiquement à différentes températures pendant 30 minutes.

25	CUISSON	30 minutes			
		Test Solvant (2)	Dureté à chaud (1)		
30	130°C	D	M		
	140°C	D	M		
35	150°C	D	M		
	160°C	I	TB		

40      Le film obtenu est qualifié par sa dureté et sa résistance au solvant :

(1) TB = Très bonne : M = Médiocre

45      (2) Dépôt d'une goutte de Méthyl - Ethyl Cétone et observation de la détérioration du film,

50      D = le film est dégradé par l'action du solvant

I = le film est intact après action du solvant

55

**Revendications**

1. Isocyanate masqué, caractérisé par le fait qu'il peut être obtenu par la condensation avec un isocyanate,

d'un dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau et portant un groupe présentant une fonction choisie parmi les fonctions carbonyles et nitriles et dont le point de fusion apparent est au moins égal à 30°C..

2. Isocyanate selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le dit isocyanate est un polyisocyanate.

5

3. Isocyanate masqué selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ledit (poly)isocyanate est issu d'au moins un diisocyanate élémentaire, de préférence au moins partiellement aliphatique.

10

4. Isocyanate masqué selon les revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que ledit isocyanate est un composé de type biuret ou trimère d'un ou plusieurs isocyanate élémentaire (dont un au moins est avantageusement aliphatique).

15

5. Isocyanate masqué selon les revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que ledit dérivé aromatique hydroxylé répond à la formule (I)



où Ar est un reste aromatique ;

où R représente un substituant hydrocarboné, en général alcoyle ;

où Z est choisi parmi les fonctions nitriles et groupements carbonyles ;

où Y est choisi parmi les groupements divalents, avantageusement un liaison simple, -O-, -S-, NR'-,

-CR'R"- avec R' et R" choisi parmi les radicaux hydrocarbonés, avantageusement alcoyle, de 1 à 6 atomes

de carbone, avantageusement de 1 à 4, de préférence méthyle, plus préférentiellement hydrogène ;

où n, m et p sont choisis parmi les entiers positifs et zéro ;

et où n + m + p est au plus égal au nombre de sommets substituables de Ar.

25 6. Isocyanate masqué selon la revendication 5, caractérisé par le fait que p est égal à 1 et que m est avantageusement au plus égal à 2.

7. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé par le fait que Z est choisi parmi les groupements :

30 - alcooxycarbonyle ;  
- amide ;

- alcoylcarbonyle avec la condition qu'il n'y ait pas d'hydrogène sur un carbone vicinal de la fonction carbonyle.

35 8. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la fonction hydroxyle n'est pas vicinale d'une ou de la fonction Z.

9. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé par le fait que Ar est choisi parmi les noyaux aromatiques à six chaînons carbone ou azote.

40

10. Composé isocyanate masqué selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que ledit dérivé aromatique hydroxylé est un dérivé de l'un des acides para- ou métahydroxybenzoïque.

45

11. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que ledit dérivé hydroxylé aromatique est un dérivé du parahydroxybezonitrile.

50

12. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que son point de fusion apparent est au moins égal à 30°C.

55

13. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 1 à 12 prise séparément, caractérisé par le fait que sa température de transition vitreuse est au moins égale à 10°C.

14. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait qu'au moins un azote d'une des fonctions isocyanates est lié à un carbone d'hybridation  $sp^3$ .

55

15. Composition de poudres, notamment pour revêtement, caractérisée par le fait qu'elle comporte, sous forme d'une poudre, au moins un des isocyanates masqués selon l'une des revendications 1 à 14.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre un catalyseur à base de zinc ou d'étain.
17. Composition selon les revendications 15 et 16, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre une poudre de polyol.
18. Composition selon les revendications 15 à 17, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre un polyamide sous forme de poudre.
19. composition selon les revendications 15 à 18 caractérisée par le fait que ledit isocyanates masqués selon l'une des revendications 1 à 14, constitue une population de particules indépendante .
20. Procédé de synthèse d'un isocyanate masqué selon les revendications 1 à 14, caractérisé par le fait qu'il comporte la mise en contact dudit dérivé aromatique hydroxylé avec ledit isocyanate éventuellement dans un solvant.
21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait qu'il comporte en outre l'étape de précipitation de l'isocyanate masqué au moyen de l'addition d'un solvant apolaire de type alcane ou alcène.
22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que le solvant apolaire de l'étape de précipitation est un alcane de C<sub>4</sub> à C<sub>20</sub> environ.
23. Procédé selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé par le fait que ledit solvant est choisi de manière à ce que l'isocyanate soit soluble à hauteur d'au moins 50 grammes, avantageusement 100 grammes, de préférence 200 grammes par litre.
24. Procédé de réticulation d'une poudre, caractérisé par le fait qu'il comporte l'introduction d'une poudre d'un composé selon les revendications 1 à 14, et à la chauffer à une température comprise entre 100°C et 250 C, avantageusement entre 130 et 200°C, et caractérisé par le fait que ladite composition comporte un polyol.
25. Revêtement obtenu à partir de poudre selon les revendications 15 à 23

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 95 40 0934

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.)		
X	FR-A-2 266 725 (NIPPON ESTER) * page 1, ligne 28 - page 8, ligne 28; revendications *	1-10	C08G18/80		
X	EP-A-0 562 394 (BAYER) * page 6, colonne 9, ligne 49 - colonne 10, ligne 14; revendication 1 *	1			
X	EP-A-0 214 495 (MITSUBISHI KASEI VINYL) * colonne 12, ligne 48 - colonne 15, ligne 43; revendications 1-15; exemples 45-48 *	1			
X	FR-A-2 370 764 (THIOKOL) * page 3, ligne 33 - page 7, ligne 23; revendications *	1			
X	US-A-3 317 463 (SCHONFELD ET AL) * colonne 2, ligne 4 - colonne 3, ligne 42; revendications *	1			
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.)					
C08G					
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications					
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur			
LA HAYE	18 Août 1995	Bourgonje, A			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrête-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant					

